



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Zentralabteilung für Chemische Analysen

**Automatisierung
und Simultanbetrieb zweier handelsüblicher
Atomabsorptions-Spektrometer
mit Flamme und elektrothermaler Anregung**

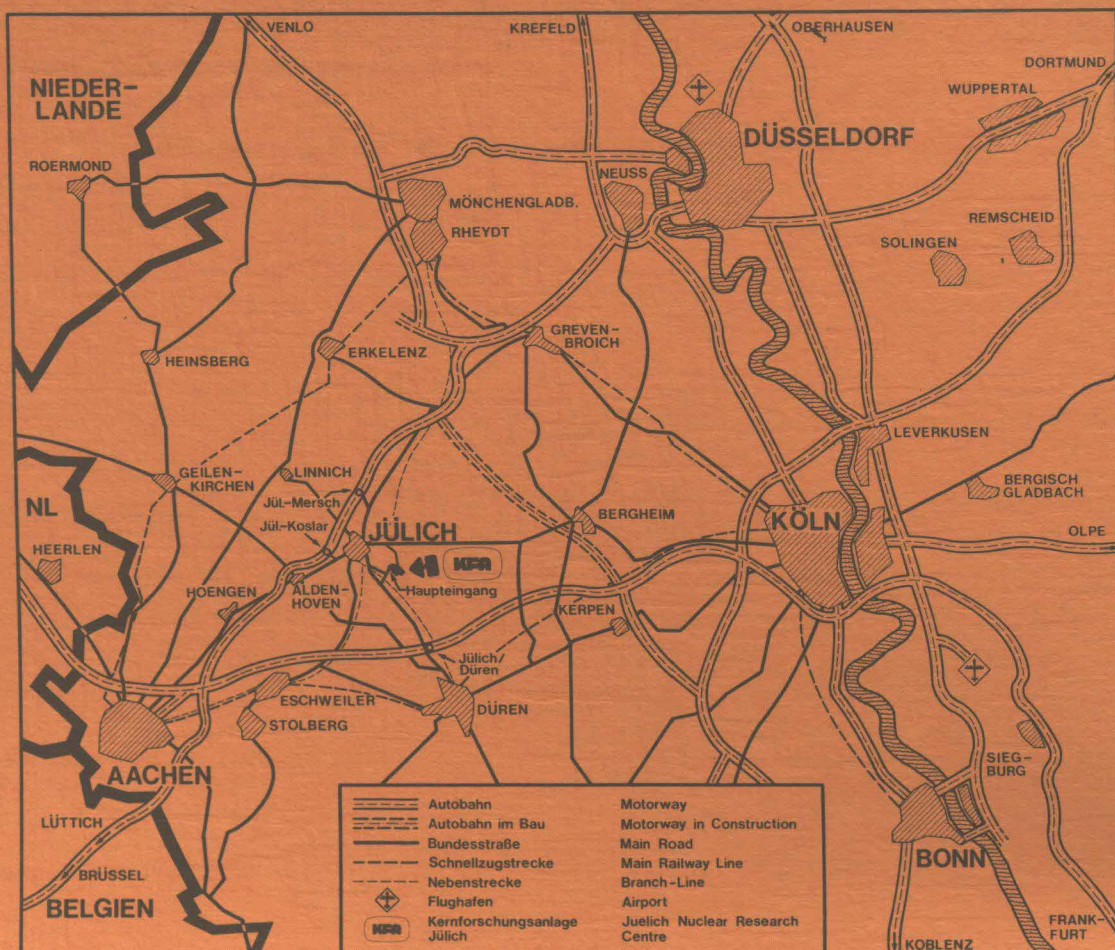
von

W. Brunner

Jül-Spez-46

Juli 1979

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr.46
 Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül - Spez - 46

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland



**Automatisierung
und Simultanbetrieb zweier handelsüblicher
Atomabsorptions-Spektrometer
mit Flamme und elektrothermaler Anregung**

von

W. Brunner

Inhalt/Content

1.	Zusammenfassung / Summary	5
2.	Allgemeiner Teil / General Part	6
2.1.	Aufgabe / Scope	6
2.2.	Literaturübersicht / Literature survey	6
2.3.	Das automatisierte System / The automatised system	8
3.	Experimenteller Teil / Experimental part	11
3.1.	Geräte / Equipments	12
3.2.	Prozeßsteuerung und Rechenablauf / Process controll and calculations	12
4.	Analytischer Teil / Analytical Part	13
4.1.	Analyse nach dem Eichkurvenverfahren (Beispiel: Flammenmethode, Bestimmung von Zink in Gras) / Calibration curve procedure (Example: Flame method, determination of zinc in grass)	13
4.2.	Analyse nach der Standard-Additionsmethode (Beispiel: Elektrothermale Graphitrohrmethode, Bestimmung von Cadmium in Wasser / Standard addition procedure (Example: Electrothermal graphite tube method, determination of cadmium in water)	16
4.3.	Korrektur gekrümmter Eichkurven / Correction of bowed calibration curves	19
4.4.	Automatischer Simultanbetrieb zweier kommerzieller Atomabsorptions-Spektralphotometer / Automatized simultaneous operation of two commercial atomic absorption spectrometers	20
4.5.	Datenverarbeitung und -beurteilung / Data processing and evaluation	20
4.6.	Weitere Anwendungsbeispiele / Further examples	21
4.6.1.	Bestimmung von Calcium in Serum / Determination of calcium in serum	21
4.6.2.	Bestimmung von Blei in Zahnstein / Determination of lead in dental calculus	27
5.	Diskussion / Discussion	29
6.	Anmerkung / Acknowledgement	30
7.	Literatur / Literature	31

1. Zusammenfassung / Summary

It is extremely important in present day analysis that the data are obtained with high speed and accuracy. In many problems of trace analysis for quality control, it may be necessary to compute the data quickly and avoid manual data reduction which involves a great deal of time in addition to the risks of error. The present report briefly describes the work carried out by the Central Department for Chemical Analysis, KFA Jülich in collaboration with Fa. Beckmann and Wang to develop and set up a fully automatic system for processing the data from an atomic absorption spectrometer, both numerically and graphically.

The heart of the calculating system (Wang 2200) is the Central Processing Unit (CPU) which has a warehouse of free access memory (RAM) via program steps or a data bank. The data bank can supply the data in steps from 4 K to maximum of 32 K. The arrangement is controlled via six on-off units by the CPU. The data and programme can be displayed by a Cathode Ray Tube (CRT) which has at its disposal an integrating unit, coupled to the magnetic tape data station which utilises an alphanumeric combination of BASIC programme keyboard network. A fast tape control system (Wang Disc 2270) is used to automatically control the various peripheral systems. All units are connected to an XY-recorder which can register the text and data network and provide a suitable plot of the output.

In order to execute a programme, it is transferred to the CRT from the magnetic tape. The available information on the analysis is then recorded. Each analysis can be given a code number and analysed by a special programme if required.

The calibration curve programme can be executed directly by obtaining data from the atomic absorption spectrophotometer. The standards and samples are put in an automatic sample changer and measured sequentially. A number of readings (7 per sample) are taken on each sample and the value is averaged over a period of time. A cleaning solution washes the capillary between two sample solutions. Further, a blank and a standard solution can be run from time to time for control and check of the calibration by special coding on the sample vials which transmit a signal to the microprocessor (blank, control or sample).

The results can be computed by obtaining a calibration curve from which the samples are read off after regression analysis. The method of standard addition can be used when the matrix has unknown composition. A format of the type

$$y = a + bx$$

is used and solved for the unknown constants.

When the calibration curve is non-linear because of deviations from Beers law, the relation between concentration and extinction can be approximated by the formular

$$c = m (E + nE^2).$$

In this case one obtains a quadratic equation of two unknowns. These can be computed by use of two standard solutions, which allow the microprocessor to compute the corrected calibration curve and obtain the sample concentrations. The curvature correction can be made fully automatic through sub-routines, "auto zero", "auto lin" and "auto cal".

The system has been coupled to a Beckman Atomic Absorption Spectrometer 1272 M with a sampling change capacity of 250 probes and a Perkin Elmer Model auto sampler for the graphite tube furnace HGA 76 with a capacity of 30 samples. It can be used simultaneously with two or more instruments and is simple and reliable.

2. Allgemeiner Teil / General Part

2.1 Aufgabe / Scope

Nach Neugründung der Zentralabteilung für Chemische Analysen im Jahre 1975 war ein Laboratorium für Atomabsorptions-Spektralanalyse einzurichten. Dafür standen zwei neue Atomabsorptions-Spektrometer Typ 1272-M der Fa. Beckman Instruments München mit Unilam Brenner 1288 und Typ 400 der Fa. Perkin Elmer Bodenseewerk Überlingen mit Graphitrohrküvette HGA 76, jedoch nur eine Technikerstelle zur Verfügung. Hinzu kommen gelegentliche Gastwissenschaftler und/oder Aushilfsstechniker, welche die Routineanwendung unterstützen oder methodische Entwicklungen ausführen.

Es bestand daher die Aufgabe, den Betrieb der beiden Atomabsorptions-Spektrometer, jeweils eines für Flammen- und eines für flammenlosen elektrothermalen Betrieb, zu automatisieren. Mit beiden Geräten sollten gleichzeitig möglichst viele Routinebestimmungen pro Zeiteinheit bei möglichst wenig Aufsicht ausgeführt werden.

Die automatisierte Prozeßsteuerung sollte außerdem die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen verbessern. Die Computerisierung ermöglicht eine Korrektur des Eichkurven- und Additionsverfahrens sowie den Ausdruck fertiger Analysenprotokolle.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeiten im Jahre 1976 wurden vereinzelt kommerzielle Atomabsorptions-Spektrometer angeboten, welche durch Verwendung von Mikroprozessoren ebenfalls größtenteils automatisiert sind. Vorliegender Bericht zeigt aber, wie man unter weitgehender Verwendung kommerzieller Bauteile aus dem Spektrometer – sowie Computerbereich handelsübliche Atomabsorptions-Spektrometer voll automatisieren kann. Die Prozeßsteuerung und Datenverarbeitung erfolgt mit dem Tischrechner WANG, Modell 2200, die Datenausgabe über eine Teletype-Schreibmaschine und XY-Plotter.

Das hier geschilderte kombinierte Atomabsorptions-System ist Mitte 1976 mit der Flammen – und seit Mitte 1978 zusätzlich mit der flammenlosen elektrothermalen Methode im Routinebetrieb des Analysenauftragsdienstes für die Kernforschungsanlage Jülich eingesetzt worden.

Wesentliche Teile des vorliegenden Berichtes wurden im März 1977 auf dem Seminar für Atomabsorptions-Spektralanalyse der Fa. Beckmann Instruments München in Dortmund vorgetragen.

2.2 Literaturübersicht

Die Notwendigkeit einer schnellen Datenverarbeitung wurde von verschiedenen Autoren hervorgehoben ^[1,2], weil die manuelle Umwandlung der Daten sehr zeitraubend und mit Fehlern behaftet sein kann ^[3-6].

Novotny, Skrabal und Horak ^[7] diskutieren ein Programm zur Errechnung der theoretischen Kalibrationskurve in der AAS, die am Beispiel für Calcium im Vergleich mit der praktischen Kurve dargestellt wird.

Die digitale Datenübertragung von Atomabsorptions-Meßwerten auf einen programmierbaren Rechner wurde von Houle ^[8] beschrieben. Er benutzt ein einfach konstruiertes Interface, um die Daten von einem halbautomatischen AAS-Gerät auf einen Rechner zu übernehmen und umzuwandeln.

Heinemann und Prinz ^[9] geben ein universelles Tischrechner-Programm für die Berechnung von AAS-Daten an.

Bancroft, Moran und Kahn ^[10] haben ebenfalls den Gebrauch von programmierbaren Rechnern zur Datenverarbeitung in der AAS-Analyse untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Analyse von Kurzzeit-Signalen und der Korrektur von gekrümmten Kurven gewidmet. Die Autoren benutzen den programmierbaren Rechner Tektronix 31, mit einem eigens dafür entwickelten Interface für das AAS-Gerät IL 251 von Instrumentation Lab.

Smith und Hinkel ^[11] beschreiben in der Fortran-IV-Sprache ein Computer-Programm zur Datenerfassung und Datenreduzierung. Die Information wird von einem Kontrollband durch spezielle Eigenschaften auf eine Teletype-Tastatur übertragen. Die Kontrolle erfolgt über ein Band-Lesegerät und überwacht das AAS-System sowie die Teletype-Ausgabe. Das Programm kann die ermittelten Analysendaten von 200 oder mehr Proben und bis zu 10 Elemente in einem Zeitraum von Minuten rechnerisch verarbeiten.

Morgenthaler und Paulus ^[12] diskutieren die Anwendung eines Mikrocomputer-Systems von Intel Corporation, MCS-4 4-bit Parallelrechner zur mechanischen und elektronischen Kontrolle eines AAS-Gerätes. Der Computer kommuniziert mit dem Operateur über einen Ausgabe-Bildschirm. Dieser hat die Möglichkeit, drei Tastaturen zu benutzen. Alle Anweisungen an das AAS-Gerät werden über den Computer gegeben und können vom Operateur jederzeit kontrolliert werden. Die automatische Berechnung der Daten erfolgt nach genauer und schneller Bestimmung der Form der Eichkurve. Außerdem können der Untergrund korrigiert und ein Schreiber angeschlossen werden.

Bristow ^[13] berichtet von einem fest installierten Computer-Interface zur Modernisierung alter AAS-Geräte zur Automatisierung der Analyse geochemischer Proben.

Bankstone und Goldsmith ^[14] beschreiben ein Computer-Programm zur Konzentrationsbestimmung von bis zu 11 Elementen unter Benutzung von bis zu 40 Standards mit oder ohne Verdünnungsvorwahl und Angleichung jeder Standardkurve. Es werden Mittelwert, Standardabweichung und Vertrauensgrenzen des Mittelwertes berechnet.

Aldous, Mitchell und Ryan ^[15] beschreiben ein Gerät zur Messung von Kurzzeit-Signalen, welches verschiedene Vorteile für die Mikro-Proben-Technik aufweist und voll automatisiert ist.

Literature survey

The need to obtain and process data with speed and accuracy has been stressed by several investigators ^[1,2] since the manual reduction of data involves a great deal of time in addition to the risks of error ^[3-6].

Novotny, Skrabal and Horak ^[7] have discussed a programme curve for calculations of the theoretical calibration curves in atomic absorption spectroscopy. The programme includes calculations of the influences of hyperfine structure, variable emission and absorption line halfwidth and atomization processes as well. The use of the programme is for successive evaluations of several types of influences such as those mentioned of the theoretical calibration curve for calcium and comparison with the practical curve was used for demonstration.

The digital acquisition of atomic absorption data by a programmable calculator has been described by Houle ^[8] who uses an easily constructed interface which permits acquisition and processing of data by the calculator from a semiautomatic atomic absorption spectrophotometer.

Heinemann and Prinz ^[9] give a universal programme for evaluation of absorption data from an atomic absorption instrument by means of a desk calculator.

Bancroft, Moran and Kahn^[10] have also studied the use of a programmable calculator in atomic absorption analysis for data handling. Special attention has been devoted to the analysis of transitory signals and curvature correction. The programmable calculator used was a Tektronix, Inc. (Tek. 31) connected through a specially designed interface to an Instrumentation Lab. IL 251 AAS.

Smith and Hinkel^[11] describe a computer programme in Fortran IV language for receiving raw data by teletype and reducing them to a suitable form. The information is punched on control tape through special characters on the teletype keyboard and control of the tape reader can be transferred either to the atomic absorption system, or the keyboard. The programme can process 200 or more samples and up to ten metals in a matter of minutes.

Morgenthaler and Poulos^[12] discuss the application of a micro computer system for full control of an atomic absorption spectrometer, mechanically as well as electronically. The microprocessor system was an Intel Corporation MCS-4, a 4-bit parallel processor with fixed instructions. The computer communicates with the operator by means of the output display panel and the operator has access to it by means of three keyboards. All the settings on the instrument can be made by the computer and also controlled by the operator at any time. The automatic calculations of data can be simultaneously carried out by accurate and quick determination of the shape of a calibration curve. The system has also the capability for background correction and peak read which is needed in non-flame atomic absorption work.

Bristow^[13] has reported a solid state computer interface for updating the old atomic absorption spectrophotometers for automating the analysis of geochemical samples.

Bankston and Goldsmith^[14] describe a computer programme for determining the concentrations of up to 11 elements, using up to 40 standards with or without variable dilution and to fit any standard curve. It is possible to compute the mean, standard deviation and confidence intervals of the mean.

Aldous, Mitchell and Rayn^[15] describe an instrument for measurement of transient atom populations which has several advantages for micro sampling techniques and is fully automated.

2.3 Das automatisierte System / The automatised system^[16]

Das Herz des Rechnersystems WANG 2200 besteht aus der Zentraleinheit CPU (Central Processing Unit). Alle anderen Einheiten sind von der CPU abhängig^[17]. Die CPU hat einen Speicher mit wahlfreiem Zugriff (Random Access Memory = RAM) von 4096 Programmschritten (4 K) oder 512 Speicherregister (Datenspeicher). Der Speicher kann in Schritten von 4 K auf maximal 32 K ausgebaut werden. Die CPU enthält Einrichtungen zum Anschluß von sechs I/O-Einheiten (Ein-/Ausgabe Geräten). Werden mehr als sechs Peripheriegeräte benötigt, lassen sich über einen Zusatzanschluß weitere Geräte anschließen.

Zum Dialog mit der CPU stehen dem Anwender eine integrierte Einheit zur Verfügung, bestehend aus einem Bildschirm (Cathode Ray Tube = CRT) zur sofortigen Ausgabe von Programmen und Daten, aus einer Magnetbandspeicher- und Plattenstation zum Speichern und Abrufen von Programmen und Texten, sowie aus einer kombinierten alphanumerischen und BASIC-Ganzwort-Tastatur zur Eingabe von Daten und Programmen.

Bei Verwendung mehrerer Peripheriegeräte bei diesem Automatisations-System stehen die Diskette Wang 2270 bereit. Dies ist ein schneller Wechsel-Plattenspeicher für das System Wang 2200 zur Zwischenspeicherung der ankommenden Analysendaten. Der Plattenspeicher kann mit einer bis drei Platten betrieben werden. Jede Platte oder Diskette hat eine Kapazität von einer viertel Millionen Bytes, die on-line zur Verfügung stehen.

Als Ausgabeeinheit dient ein XY-Datenplotter (Teletyp), der sowohl zum Registrieren der ankommenden Texte und Daten dient, als auch zum Zeichnen von Eichkurven und/oder zur Erstellung von statistischen Diagrammen verwendet wird. Für diesen Plotter enthält die CPU als zusätzliche Option ein plot/matrix-ROM (Read Only Memory).

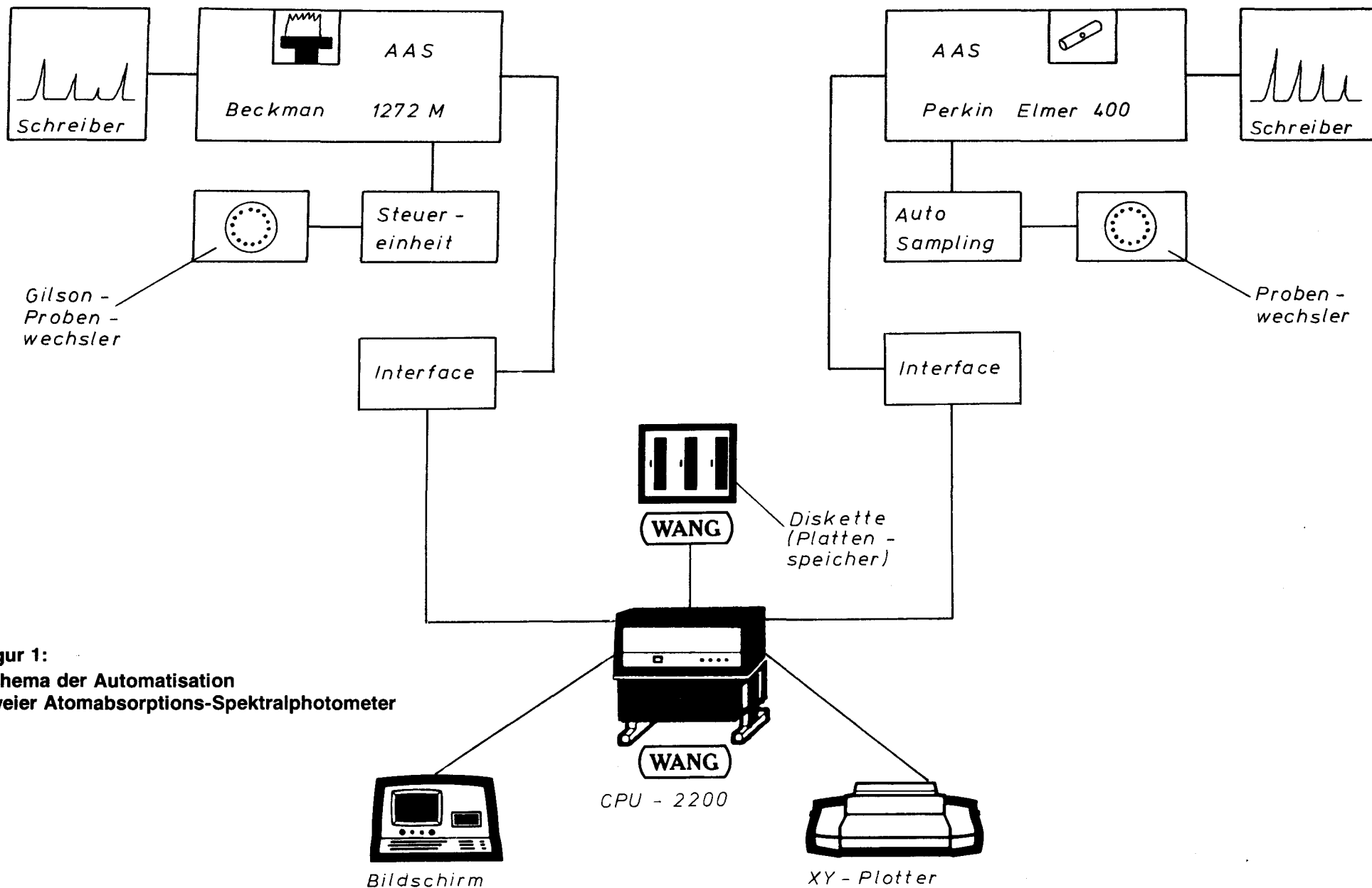
Abb. 1: Übersicht über den automatisierten Meßplatz für zwei Atomabsorptions-Spektralanalysengeräte



Abb. 2: Integrierte Einheit mit Bildschirm und Magnetband sowie angeschlossenen XY-Datenplotter



≈ Schema der Automatisierung zweier Atomabsorptions - Spektralphotometer



Figur 1:
Schema der Automatisierung
zweier Atomabsorptions-Spektralphotometer

3. Experimenteller Teil/ Experimental part

3.1 Geräte / Equipment

Bei den hier zur Automatisierung angeschlossenen Geräten handelt es sich um ein Atomabsorptions-Spektrometer der Fa. Beckman, Modell 1272 M, mit einem Unilam-Brenner mit 10 cm Brennerschneide für Acetylen-Lachgas-Flamme und Acetylen-Luft-Flamme und einem Probenwechsler der Fa. Gilson, Modell Escargot SC 15. Zur gezielten Steuerung des Probenwechslers ist dieser mit einer speziell entwickelten Steuereinheit mit dem AAS-Gerät verbunden.

Als zweites Gerät wurde ein Atomabsorptions-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer, Modell 400, mit Graphitrohrküvette HGA 76 und Dosiersystem mit Probenwechsler, Modell AS1, angeschlossen.

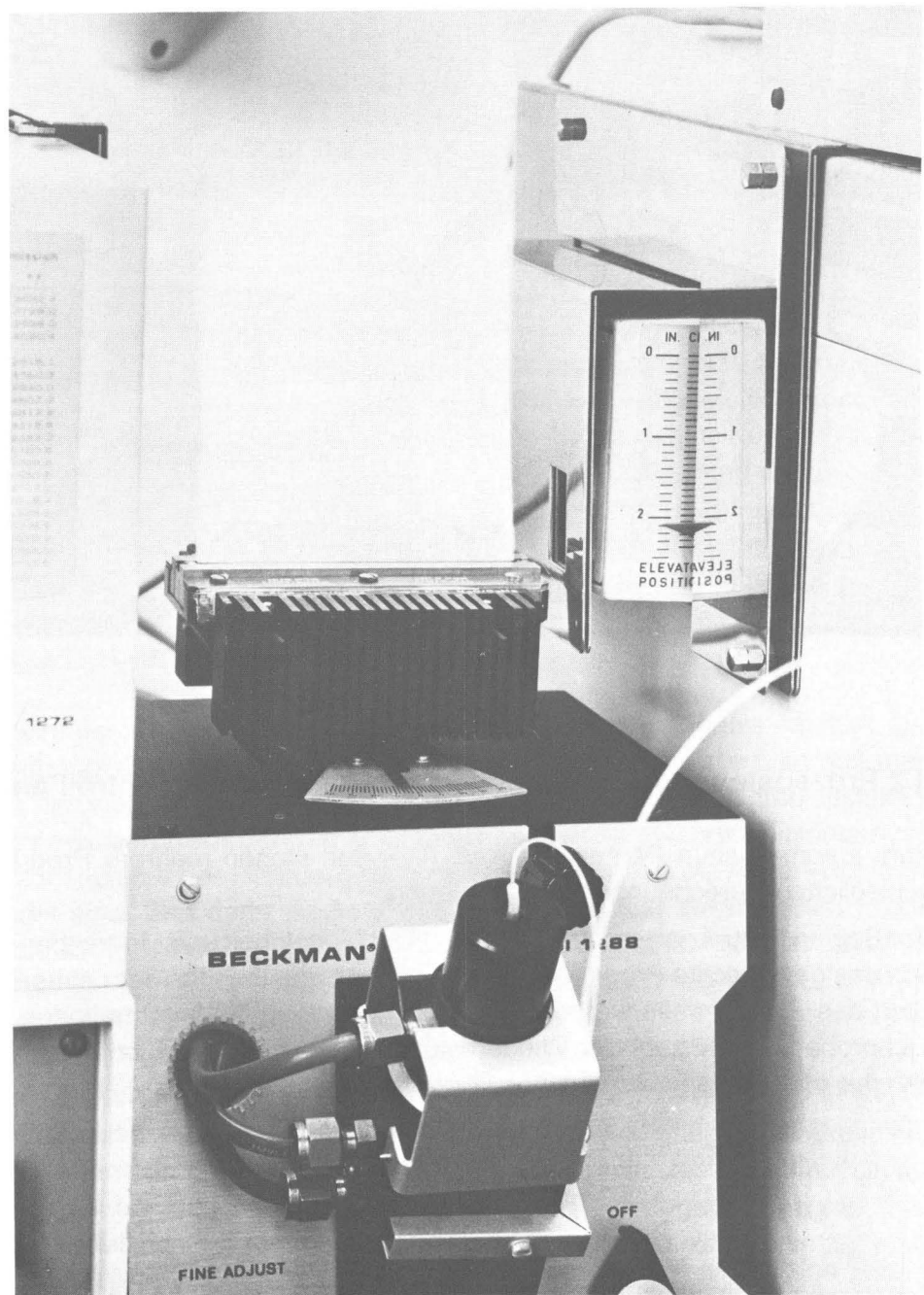


Abb. 3:
Unilam-Brenner
mit 10 cm
Brennerschneide für
Lachgas/Acetylen und
Luft-Acetylen-Flamme

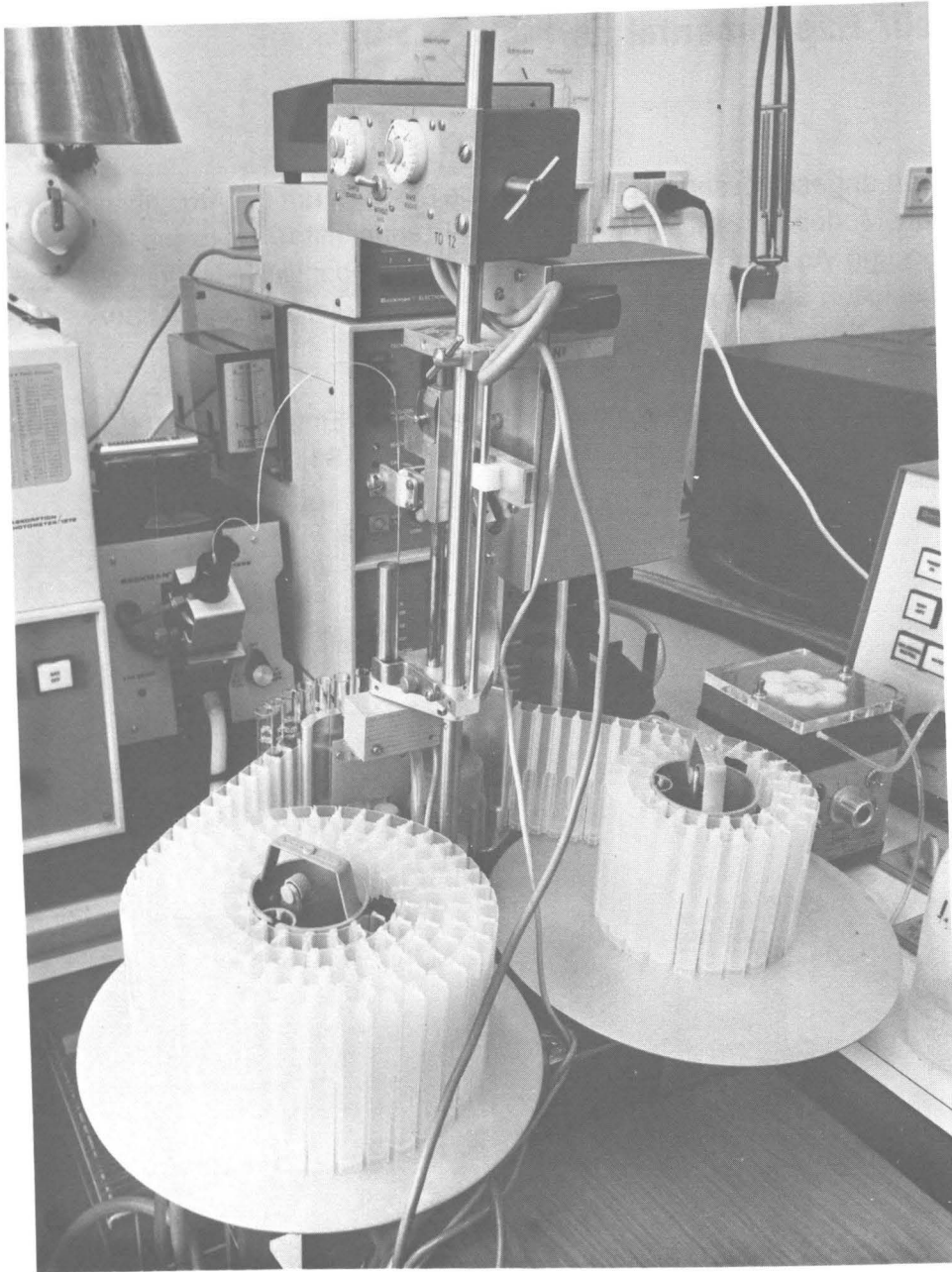


Abb. 4:
Anschluß des
Gilson-Probenwechslers
an das
Beckman-Gerät 1272 M

3.2 Prozeßsteuerung und Rechenablauf / Process controll and calculations

Zum automatischen Betrieb der AAS-Analysen stehen mehrere Programme mit wahlweise unterschiedlichen Berechnungen zur Verfügung.

Vor Beginn jeder Analyse wird über die Bildschirmeinheit und Magnetbandspeicher- bzw. Platten-Station das gewünschte Programm mittels eines Magnetbandes oder einer Platte eingelesen. Nach dem Start des Programmes werden dem Rechner neben Textinformationen zur Analyse die Anzahl der Eichproben, die Anzahl der Wiederholungsmessungen pro Eichprobe, die Konzentrationen der Eichreihe und Vorhandensein eines Blindwertes eingegeben.

Die manuelle Eingabe dieser Daten kann entfallen, wenn es sich immer um ein und denselben Analyserentyp handelt. In diesem Fall gibt man im Programm die Konzentrationen der Eichreihe sowie die Wiederholungsmessungen vor. Für jedes Analysenproblem (z.B. Cd in Filter, Al in Stahl, Pb in Blut etc.) kann mit einer willkürlich bestimmbarer Codenummer ein spezielles Programm abgerufen werden. Bei ständig wechselnden Analysenproblemen ist auf jeden Fall ein variables Programm vorzuziehen.

4. Analytischer Teil / Analytical Part

4.1 Analyse nach dem Eichkurvenverfahren (Beispiel Flammenmethode, Bestimmung von Zink in Gras) Calibration curve procedure (Example Flame method, determination of zinc in grass)

Das Atomabsorptions-Spektrometer (Beckman, mit Flammenbetrieb) wird auf die gewünschten Geräteparameter eingestellt.

Die Eichlösungen und Analysenproben werden in Reagenzgläser (10-30 ml) in die Probenkette des Wechslers eingesetzt. An der Steuereinheit des Wechslers stellt man die Anzahl der Eichproben und die Zahl der Wiederholungsmessungen pro Probe ein. Für die Programmierung des Rechners wird das AAS-Programm vom Band oder Platte in den Rechner eingelesen. Die variablen Daten zur Analyse, wie Anzahl der Eichproben, Zahl der Wiederholungsmessungen, Eichkurven- oder Additionsmethode, Flammen- oder flammenloses Verfahren, zu bestimmendes Element, Konzentrationen der Eichreihe, Blindwert ja/nein werden neben den Textinformationen manuell in den Rechner über die Tastatur-Einheit eingegeben.

Sollen die ermittelten Analysendaten weiterverarbeitet werden (z.B. in $\mu\text{g/g}$, Gew.-%, Atom-% etc.), so muß man noch in Reihenfolge der zu messenden Analysenproben deren Einwaagen und Verdünnungsvolumina eingeben. Für die Berechnung in Atom-% sind die dazugehörenden Molekulargewichte im Programm gespeichert.

Nach dieser notwendigen Vorbereitung erscheinen nun auf dem Bildschirm die Analysenbedingungen des gewünschten Elementes. Neben der Hauptnachweislinie werden auch die Nebenlinien mit ihren relativen Empfindlichkeiten angezeigt. Sollten bei der Analyse chemische Interferenzen zu erwarten sein, werden auch die Möglichkeiten zu deren Vermeidung aufgezeigt. Nach dieser allgemeinen Analysenmitteilung werden die notwendigen Geräteparameter aufgezeigt, sowie der günstigste Konzentrationsbereich angegeben. Danach setzt man den Probenwechsler in Gang und die Erstellung der Eichkurve und das Vermessen der Analysenproben erfolgt nun automatisch. Bei Meßwertintegration und einer Meßzeit von 4 Sekunden und 7 Wiederholungsmessungen pro Probe dauert die Messung einer Probe 53 Sekunden inklusive Vorspülzeit bei gleichzeitigem Probenverbrauch von 6,5 ml (Der Probenverbrauch ist natürlich stark von der Ansaugrate des Brenners abhängig. Für dieses Beispiel wurde ein 10 cm Schlitzbrenner und ein $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ -Brenngasgemisch verwendet.).

Bei der Meßart "Integration" wird der Meßwert einer Probe durch Integration des Signals ermittelt. Die erhaltenen Integralwerte werden anschließend durch die vorgewählte Meßzeit dividiert, so daß man normierte Integralwerte erhält, die unabhängig von der gewählten Integrationszeit gleich groß ausfallen. Die Mittelwerte aus einer Probe resultieren aus den vorher eingestellten Wiederholungsmessungen pro Probe. Hierbei bleibt die Ansaugkapillare des Brenners solange in der Probe, bis die Anzahl der Wiederholungsmessungen beendet sind. Erst dann wechselt der Probenwechsler zur nächsten Probe über, um diese wiederum genau so oft zu messen. Zwischen dem Wechsel von einer Probe zur anderen wird die Ansaugkapillare zur Reinigung in einen mittels einer Schlauchpumpe ständig gefüllten und gespülten (Überlaufsystem) Behälter mit destilliertem Wasser geführt.

Bei der Bestimmung nach dem Eichkurven-Verfahren empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit eine Nulllösung zum Abgleichen des AAS-Gerätes und eine Eichlösung zur Kontrolle der erstellten Eichkurve zu vermessen. Beim Messen der Nulllösung wird das AAS-Gerät automatisch auf „auto zero“ geschaltet und gleicht somit gegen Null ab. Dieser Vorgang wird durch speziell codierte Reagenzgläser ausgelöst.

Die Meßsignale werden vom Rechner übernommen und können gleichzeitig auf einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet werden. Nach Übernahme des letzten Wertes der Eichproben-Reihe hält

der Probenwechsler an und der Rechner zeichnet über den angeschlossenen XY-Plotter die Eichkurve. Danach setzt sich der Probenwechsler wieder in Bewegung und vermisst die Analysenproben. Diese Ergebnisse werden jedesmal während des Spülvorganges der Ansaugkapillare ausgedruckt.

Den Verlauf der Eichkurve kann man sich auch auf dem Bildschirm ansehen (Zusatz-Option). Die Plotteraufzeichnung hat aber den Vorteil, daß man sich jederzeit über den Verlauf der Eichkurve informieren kann, da man gerade bei einem automatischen Analysenverlauf nicht immer anwesend ist.

Wird bei einer Analysenreihe ein Blindwert mitgemessen, so wird das AAS-Gerät nicht wie sonst üblich während des Ansaugens und Messens des Blindwertes auf Null abgeglichen, sondern der Extinktions-Mittelwert des Blindwertes ermittelt, ausgedruckt und anschließend von allen Eich- und Analysenproben abgezogen. Dadurch hat man bei den nachfolgenden Vergleichsanalysen die Möglichkeit einer Information über die Größe dieses Blindwertes.

Figur 2: Beispiel eines Schreiberausdruckes über die ermittelten und statistisch berechneten Mittelwerte einer Eichreihe (verkleinerte Wiedergabe).

Juelich, 11.7.1978

ANALYSE: Zn in Pflanzenproben

AAS BECKMAN 1272-M MIT UNILAM-BRENNER 1288

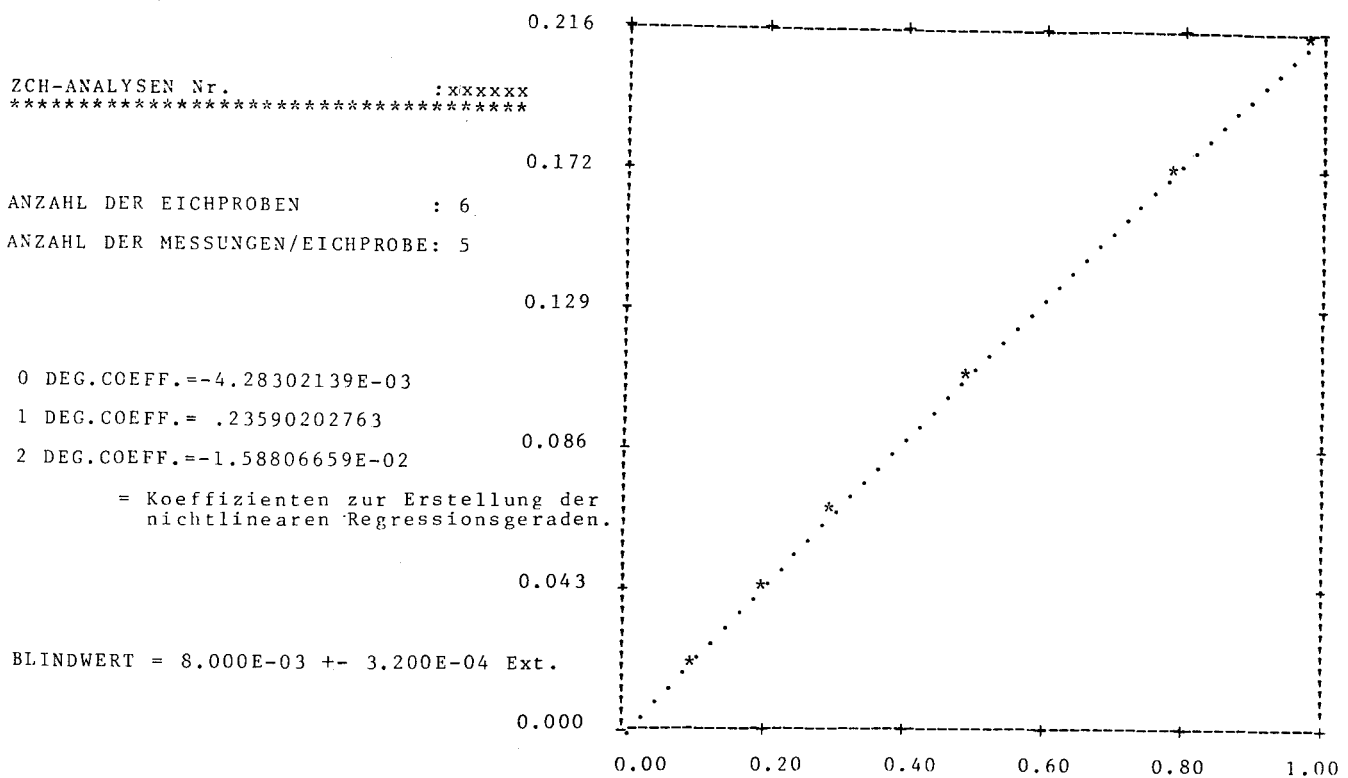
EICHPROBE	1	KONZ. =	0.10 ppm	XQ. =	1.840E-02 Ext.	s =	7.07E-04	VK. =	3.8 %
EICHPROBE	2	KONZ. =	0.20 ppm	XQ. =	4.228E-02 Ext.	s =	7.29E-04	VK. =	1.7 %
EICHPROBE	3	KONZ. =	0.30 ppm	XQ. =	6.668E-02 Ext.	s =	7.29E-04	VK. =	1.1 %
EICHPROBE	4	KONZ. =	0.50 ppm	XQ. =	1.090E-01 Ext.	s =	7.90E-04	VK. =	0.7 %
EICHPROBE	5	KONZ. =	0.80 ppm	XQ. =	1.736E-01 Ext.	s =	7.40E-04	VK. =	0.4 %
EICHPROBE	6	KONZ. =	1.00 ppm	XQ. =	2.161E-01 Ext.	s =	1.68E-03	VK. =	0.8 %

Die Koeffizienten zur Erstellung der nichtlinearen Regressionsgeraden werden nach folgender Formel berechnet ^[18]:

$$y = b_0 + b_1x^1 + b_2x^2$$

$$x = \frac{b}{2} + \frac{b^2}{2} - a$$

Figur 3: Beispiel einer vom XY-Schreiber erstellten Eichkurve (verkleinerte Wiedergabe, Beispiel: Zn in getrockneten Pflanzenproben)



Die Analysenproben werden nach demselben Schema wie die Eichproben verarbeitet. Die errechneten Mittelwerte der Extinktionen werden gegen die Eichkurve rechnerisch extrapoliert und die Konzentrationen ermittelt.

Figur 4: Beispiel eines Ausdruckes der ermittelten Konzentrationen von Analysenproben (verkleinerte Wiedergabe).

VON DEN ANALYSENPROBEN WIRD DER BLINDWERT ABGEZOGEN.

ANALYSENPROBE	1	KONZ. =	0.48 ppm	Zn	EXT. =	1.060E-01	s =	7.07E-04	VK. =	0.3%
ANALYSENPROBE	2	KONZ. =	0.39 ppm	Zn	EXT. =	8.620E-02	s =	9.27E-04	VK. =	0.5%
ANALYSENPROBE	3	KONZ. =	0.23 ppm	Zn	EXT. =	5.000E-02	s =	1.92E-03	VK. =	1.9%
ANALYSENPROBE	4	KONZ. =	0.58 ppm	Zn	EXT. =	1.267E-01	s =	1.60E-03	VK. =	0.6%

BERECHNUNG IN ug/g				EINWAAGE + VERDUENNUNGSFAKTOR (VF.)		
PROBE Nr.	a1	ENTHAELT	480.00 +- 1.44 ug Zn/g EW.	[EW.= 1000.00 mg/ 100 ml	VF.= 10]
PROBE Nr.	b2	ENTHAELT	195.00 +- 0.97 ug Zn/g EW.	[EW.= 1000.00 mg/ 100 ml	VF.= 5]
PROBE Nr.	c1	ENTHAELT	575.00 +- 10.92 ug Zn/g EW.	[EW.= 1000.00 mg/ 100 ml	VF.= 25]
PROBE Nr.	d3	ENTHAELT	2900.00 +- 17.40 ug Zn/g EW.	[EW.= 1000.00 mg/ 100 ml	VF.= 50]

Die ermittelten Analysenkonzentrationen werden automatisch den vorher eingegebenen Einwaagen und Verdünnungsvolumina der Analysenproben zugeordnet und die Konzentrationen können auf Wunsch in µg/g, Mol/l, Atom-% oder Atom-ppm berechnet werden. Die Atom- bzw. Molekulargewichte aller Elemente sind im Rechner gespeichert. Für alle gewünschten Berechnungen werden entsprechende Programme vor der Analyse in den Rechner eingelesen.

Da es bei der Analyse mit der Graphitrohrküvette sehr leicht zu echten Ausreißern von Analysensignalen kommen kann, werden nach Beendigung der Messungen von einer Probe diese Ergebnisse nach dem Ausreißertest nach Nalimov ^[19] überprüft. Als Ausreißer erkannte Werte werden eliminiert und der Mittelwert entsprechend korrigiert:

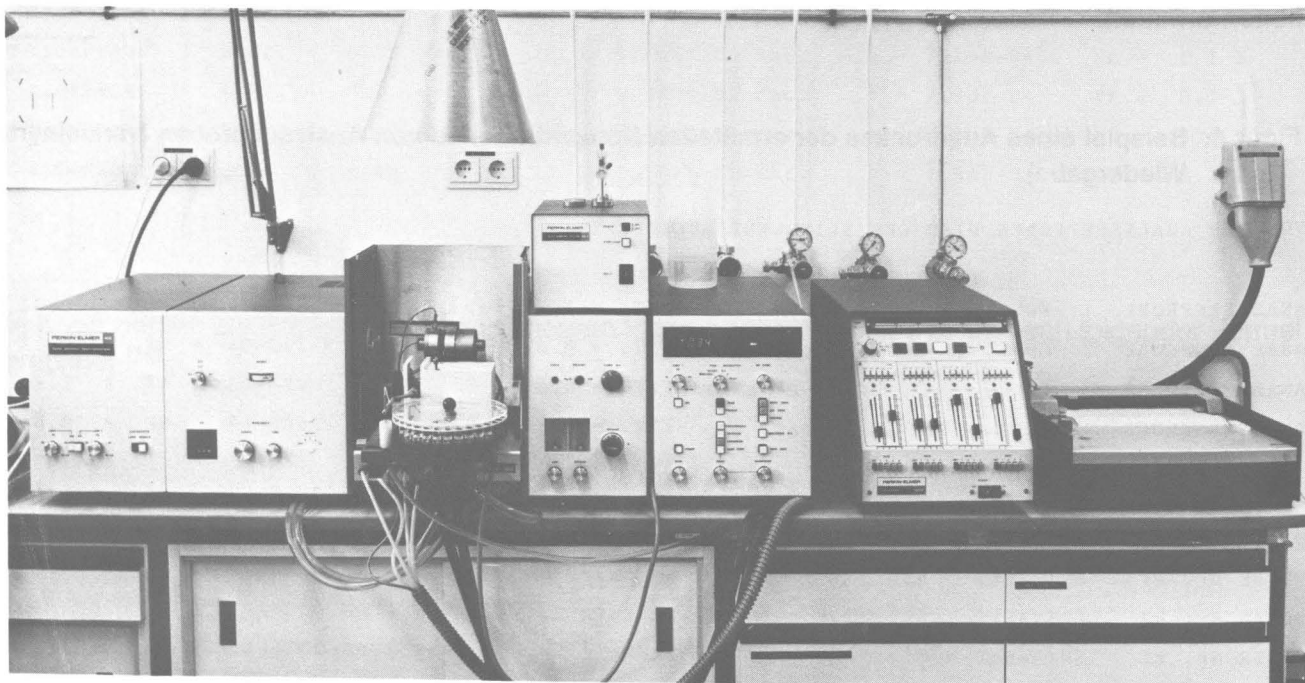
$$r^* = \frac{(x^* - \bar{x})}{s} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

x^* = Ausreißerverdächtiger Wert

4.2 Analyse nach der Standard-Additionsmethode (Beispiel: Elektrothermale Graphitrohrmethode, Bestimmung von Cadmium in Wasser) / Standard addition procedure (Example: Electrothermal graphite tube method, determination of cadmium in water)

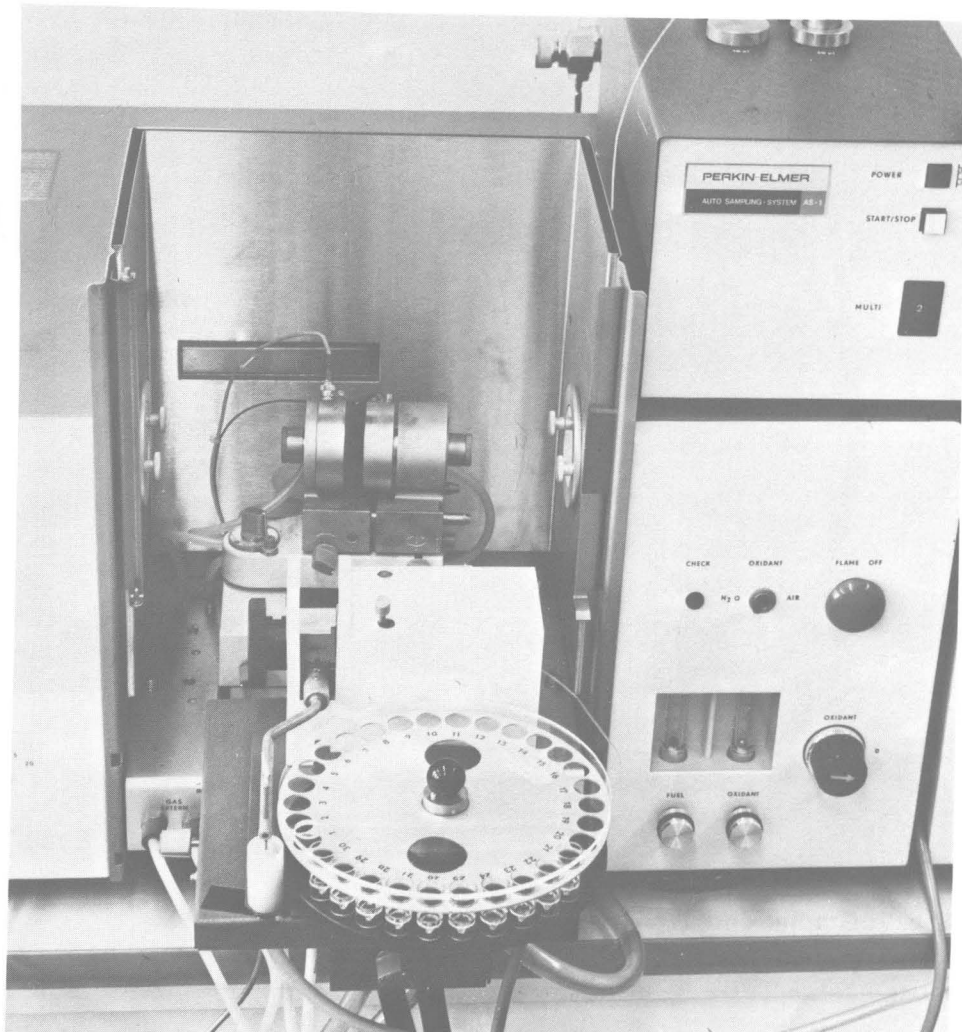
Das Atomabsorptions-Spektrometer (Perkin Elmer 400, mit elektrothermaler Anregung) wird auf die für die Analyse optimalen Parameter eingestellt.

Abb. 5: Das Atomabsorptions-Spektrometer Perkin Elmer 400 mit Graphitrohrküvette HGA 76



Die Additionsreihe (Probe 1 = Analysenprobe, Probe 2 = Analysenprobe + 10 ppb Cd, Probe 3 = Analysenprobe + 20 ppb Cd, Probe 4 = Analysenprobe + 30 ppb Cd) wird in 2 ml Probengefäßen aus Kunststoff oder Teflon eingefüllt und in den Probenautomaten eingesetzt. In den Rechner wird das AAS-Programm von Platte oder Band eingelesen. Wie beim Eichkurvenverfahren werden auch hier die notwendigen Analyseninformationen über die Eingabetastatur in den Rechner eingegeben.

Abb. 6:
Das Perkin Elmer
Auto Sampling-System
AS1



Nun stellt man am "Auto Sampling System AS1" die Anzahl der Wiederholungsmessungen ein und startet die Messung. Nach Ablauf der Messung einer Additions-Reihe druckt der Rechner die ermittelten Analysendaten auf dem Plotter aus und erstellt die Standard-Additions-Kurve. Danach wird am AAS-Gerät die nächste Additions-Reihe vermessen.

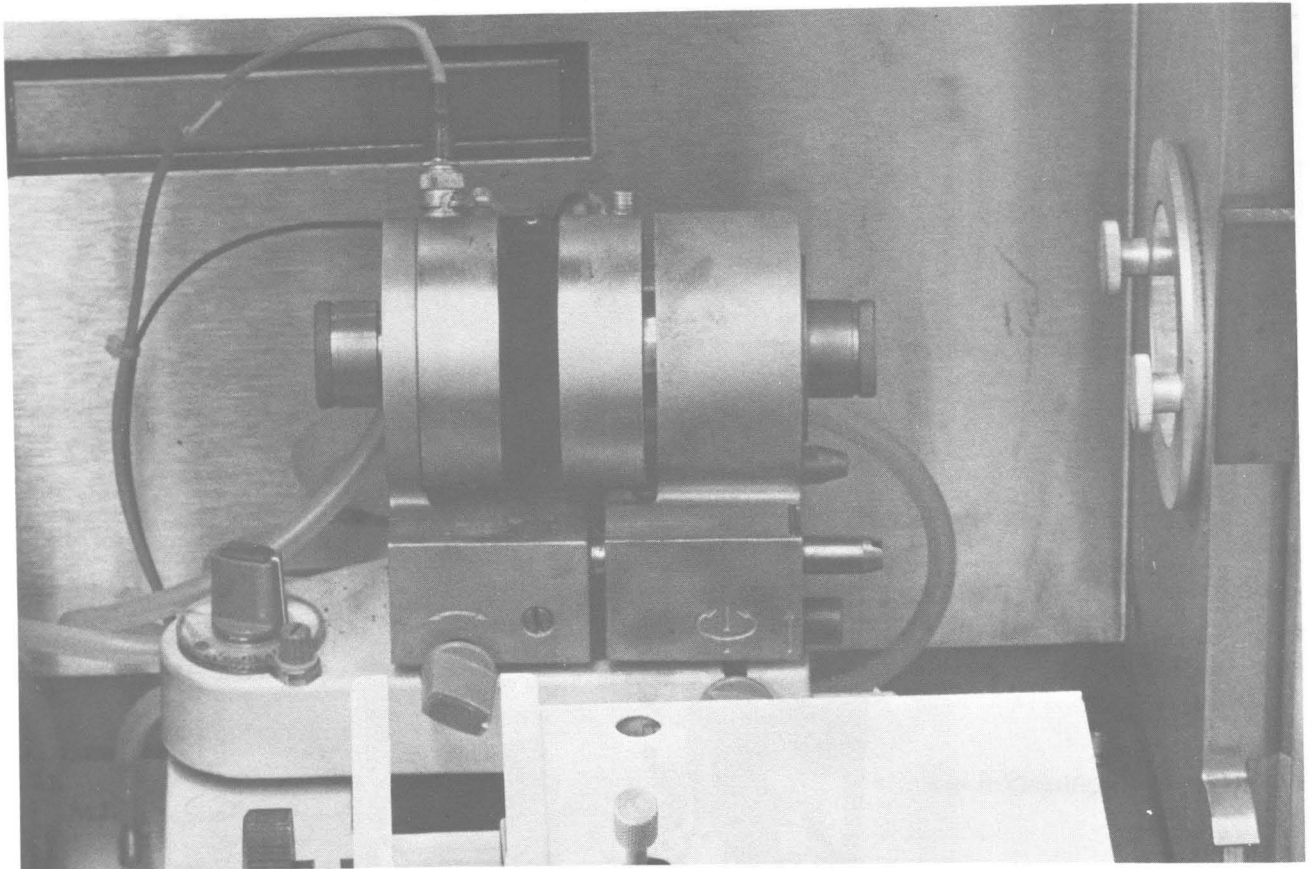
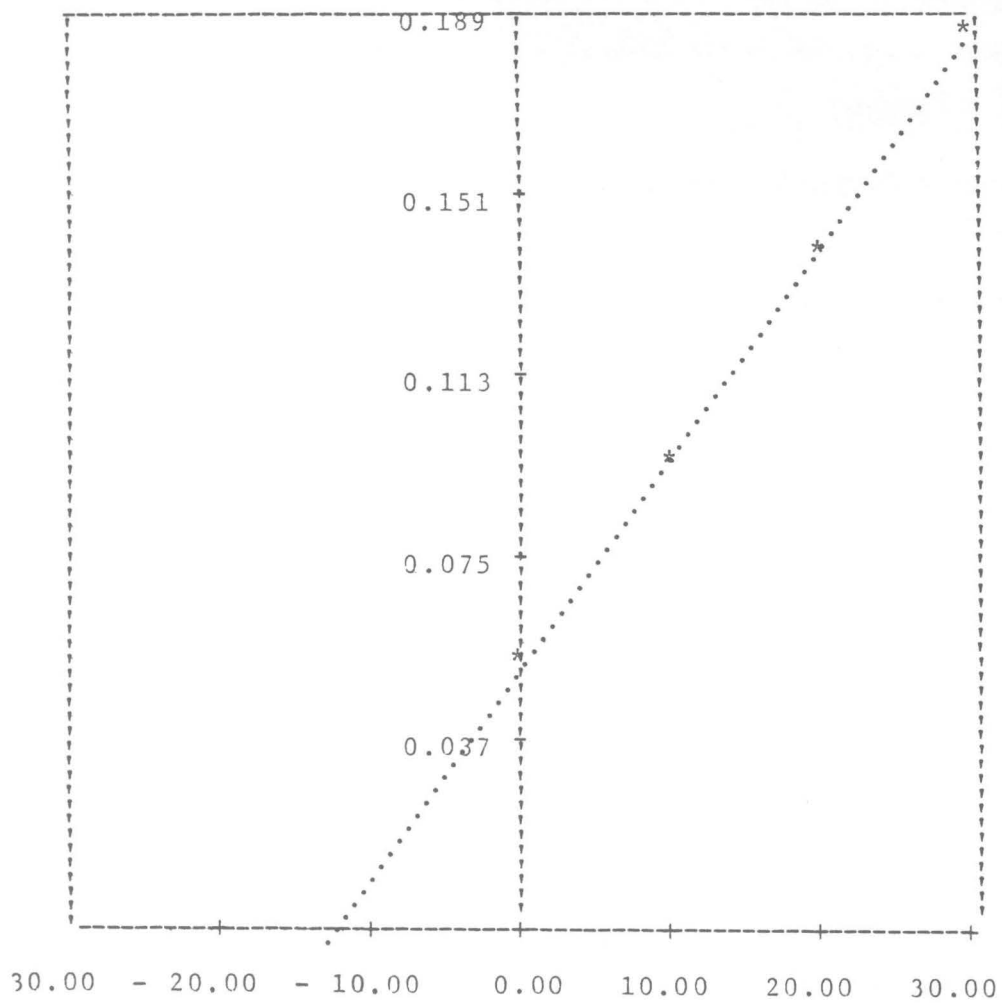


Abb. 7: Graphitrohrküvette HGA 76



Figur 5:
Standard-Additions-Kurve
in Originalgröße
(Beispiel: Cd in Wasser)

4.3 Korrektur gekrümmter Eichkurven / Correction of bowed calibration curves

Viele praktische Analysenbeispiele folgen dem Lambert Beer'schen Gesetz

$$c = m \cdot E$$

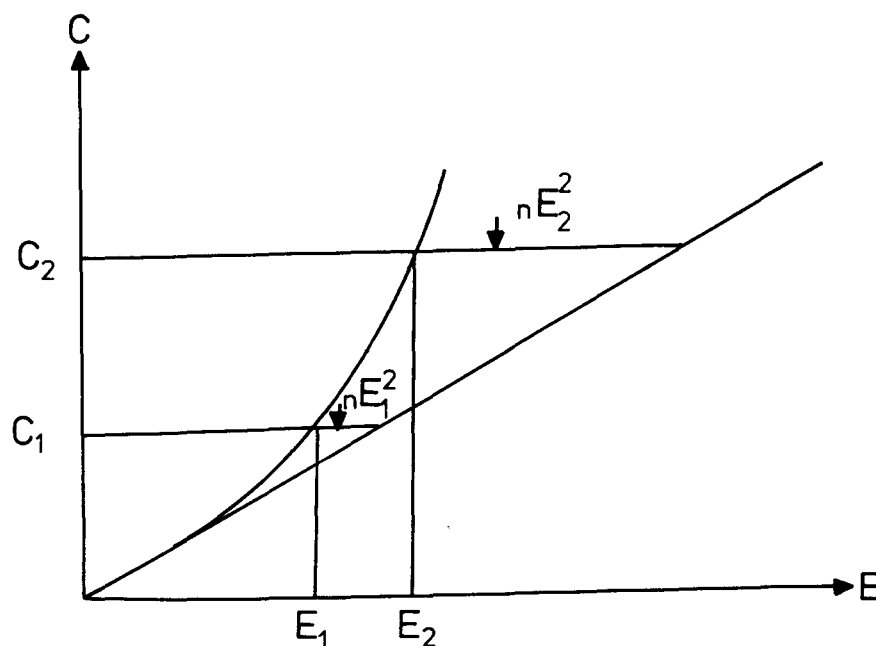
nicht mehr ausreichend genau, da die Eichgeraden bei höheren Extinktionen gekrümmt sind. In dem hier verwendeten AAS-Gerät Beckman 1272-M wird mit Hilfe eines Analogcomputers neben einem linearen auch der quadratische Anteil der Eichkurven berücksichtigt, und zwar gemäß folgender Beziehung:

$$c = m \cdot (E + n \cdot E^2)$$

m = Steigung der Eichgeraden
 n = Koeffizient des quadratischen Gliedes

Die Gleichung enthält zwei Unbekannte, die durch zwei Messungen bestimmt werden können. Das AAS-Gerät wird mit einer Nulllösung abgeglichen und im Betrieb "Auto Conc." werden zur Eineichung der Nichtlinearitätskorrektur zwei Eichproben vermessen, die im exakten Verhältnis 1:2 stehen müssen. [20]

Figur 6: Die Linearisierung gekrümmter Eichkurven



Die Lösung mit der Halbkonzentration C_1 wird zunächst vermessen und durch drücken der Taste "Auto Lin." der Meßwert im Gerät gespeichert. Die Gesamtkonzentration C_2 (die erwünschte Extinktionsgröße wird vorher an einem Potentiometer eingestellt) mißt man durch Drücken der Taste "Auto Cal", indem man die Messung über eine bestimmte Integrationszeit startet.

Nach der so vorgenommenen Linearisierung der Eichkurve wird die Steigung der Eichgeraden automatisch verändert, bis der bekannte Konzentrationswert der Eichlösung auf der Digitalanzeige des AAS-Gerätes erscheint.

Nach Beendigung dieses Vorganges können die nachfolgenden Analysenproben direkt in Konzentrationseinheiten abgelesen werden. Der Konzentrationsrechner des AAS-Gerätes ist für die Bestimmung eines Elementes in einer bestimmten Matrix in einem festgelegten Konzentrationsbereich fest programmiert. Selbstverständlich soll die Konzentration einer Analysenprobe nicht über die Konzentration der Eichprobe C_2 liegen, da außerhalb des vorprogrammierten Bereichs die Linearität der Eichgeraden nicht mehr gewährleistet ist und dadurch mit einer Zunahme der Fehlerbandbreite zu rechnen ist.

Hiermit hat man eine schnelle Methode für Routine-Analysen mit ausreichender Genauigkeit. Die Meßergebnisse erscheinen direkt in Konzentrationseinheiten, ohne daß die Konzentrations/Extinktionsbeziehung aufgezeichnet und graphisch ausgewertet werden müßte. Neben der erheblichen Zeiterparnis kann man die Meßergebnisse zu weiteren statistischen Berechnungen direkt auf einen angeschlossenen Rechner übertragen.

Die vollautomatische, fremdgesteuerte Kurvenkorrektur

Dieser hier aufgezeigte Programmier- und Meßvorgang am AAS-Gerät wurde vollautomatisiert, indem man das Auslösen der entsprechenden Befehle, wie "Auto Zero", "Auto Lin" und "Auto Cal", sowie den notwendigen Startbefehl zur Messung durch entsprechende Codierung der Reagenzgläser im Probenwechsler auslöst. Eine, von Zeit zu Zeit notwendige Nacheichung der Eichgeraden erfolgt ebenfalls automatisch zwischen dem Messen der Analysenproben. Die erhaltenen Konzentrationswerte werden von der CPU übernommen und wie in allen anderen Programmen weiterverarbeitet und mit entsprechender Standardabweichung ausgedruckt.

4.4 Automatischer Simultanbetrieb zweier kommerzieller Atomabsorptions-Spektrophotometer / Automatized simultaneous operation of two commercial atomic absorption spectrometers

Sollen beide AAS-Geräte zur selben Zeit arbeiten und die ermittelten Daten im Rechner verarbeitet werden, wird zu Beginn der Analyse einem Atomabsorptions-Spektrometer erste Priorität zugeordnet. Die Daten von diesem Gerät werden vom Rechner übernommen und sofort ausgewertet, während die Analysendaten vom zweiten AAS-Gerät vom Rechner angenommen, jedoch vorerst auf einem Plattenspeicher abgespeichert werden und nach Beendigung der Analyse oder einer entsprechenden Pause am Gerät 1 sofort in den Rechner eingelesen und ausgewertet werden. Die Steuerung beider Geräte erfolgt zur selben Zeit über die CPU.

Je nach der Aufnahmekapazität des Plattenspeichers können auch mehrere AAS-Geräte betrieben werden. Notwendig ist für jedes weitere AAS-Gerät ein eigenes Interface, mit dem es an den Rechner angeschlossen wird.

4.5 Datenverarbeitung und -beurteilung / Data processing and evaluation

Arithmetischer Mittelwert ^[21]

Je Eich- und Analysenprobe wird aus der Anzahl der Wiederholungsmessungen (n) der arithmetische Mittelwert gebildet:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 \dots + x_n)/n$$

Standardabweichung ^[22]

Das heute gebräuchlichste Streuungsmaß ist die Standardabweichung (s) :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Variationskoeffizient

Ein zu Vergleichszwecken wichtiges Variabilitätsmaß ist der Variationskoeffizient (VK), welcher die Standardabweichung auf den errechneten Mittelwert bezieht.

$$VK = \frac{s}{\bar{x}}$$

Für dieses Programm wurde der in Prozenten ausgedrückte relative Variationskoeffizient (VK)_r verwendet.

$$(VK)_r = \frac{\frac{s}{\bar{x}}}{\sqrt{n-1}} \cdot 100$$

(Im Programm wurde (VK)_r mit VK bezeichnet)

Die Aussagekraft der Standardabweichung s und des relativen Variationskoeffizienten (VK)_r steigt mit steigender Anzahl n der Meßwerte an. Standardabweichungen für n = 2 Werte haben kaum, für n = 3 wenig Sinn. In der Zentralabteilung für Chemische Analysen werden normalerweise Standardabweichungen ab n = 4 verwendet und ausgedruckt.

4.6 Weitere Anwendungsbeispiele / Further examples

4.6.1 Bestimmung von Calcium in Serum / Determination of calcium in serum

Zu Beginn der Analyse werden die notwendigen Geräteparameter am AAS-Gerät eingestellt. Danach wird der Rechner gestartet, am Bildschirm erscheint nachfolgender Text.

** ABRUF DES GEWÜNSCHTEN AAS-PROGRAMMS VON DER PLATTE **

```
EICHKURVE MIT GRAPHITROHRKÜVETTE (PERKIN ELMER) : ?
EICHKURVE MIT FLAMME (BECKMAN)                  : ?
STANDARD-ADDITION MIT GRAPHITROHRKÜVETTE          : ?
STANDARD-ADDITION MIT FLAMME                      : ?
```

Figur 7:

Durch entsprechenden Befehl werden eines oder mehrere dieser Programme in die zentrale Recheneinheit eingelesen und die einzelnen Fragen des nun erscheinenden Bildschirmtextes direkt über die Bildschirmtastatur beantwortet.

Figur 8: Abbildung des Bildschirmtextes:

```
AAS - EICKURVE MIT FLAMME
=====

MANUELLE [0] ODER AUTOMATISCHE [1] EINGABE: ?

Jülich, ?
Analyse: ?.
ZCH-ANALYSEN Nr.: ?


Anzahl der Eichproben           : ?
Anzahl der Messungen/Eichprobe  : ?
Zu bestimmendes Element        : ?
Matrix                          : ?
Konzentrationseinheiten         : ?


Anzahl der Analysenproben       : ?
Probenbezeichnung               : ?
Umrechnung (ug/g, MOL/l, at.%.): ?
Eingabe der Einwaagen           : ?
Eingabe der Probenvolumina      : ?
Eingabe der Verdünnungsfaktoren : ?


Blindwert (JA/NEIN)            : ?
Konzentrationen der Eichreihe   : ?


EINGABE - ÜBERPRÜFUNG          :


ANALYSENINFORMATION (JA/NEIN)  ::


Eingabe der Extinktionen des Blindwertes : ?
Eingabe der Extinktionen der Eichlösungen : ?
Eingabe der Extinktionen der Analysenproben : ?
```

Figur 9: Auf Wunsch werden nun alle Geräteparameter und Analyseninformationen aufgezeigt.

C A L C I U M
=====

Wellenlänge : 422.7 nm
Spalt : 0.27 nm
Dynodenspannung : 480 V
Brennstrom der HKL : 5 mA
Range : 1.0 A
Zeitkonstante : 4 sec.
Messart Continuous, Measure
Schreiber : 100 mV
Deuteriumkompensation : 25 mA

Brenner:

Flamme : $\text{N}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$
Druck : 2.30/0.75 kp/cm^2
Brennerhöhe : 1.8 cm
Eichreihe von 1 - 10 ppm linear (0.1 N HNO_3)
Zugabe von 0.5 % Lanthan (als Nitrat)

INFORMATIONEN ZUR BESTIMMUNG MIT GRAPHITROHRKÜVETTE?
(JA/NEIN) : ?

Figur 10: Nach der Übernahme der Extinktionswerte des Blindwertes sowohl der Eichlösungen erfolgt der Ausdruck auf dem Schreiber. (Verkleinerte Wiedergabe)

Juelich, 9.8.1978

ANALYSE: Ca in Serum

AAS BECKMAN 1272-M MIT UNILAM-BRENNER 1288

EICHPROBE 1	KONZ. = 0.50 ppm	XQ. = 2.020E-02 Ext.	s = 2.73E-04	VK. = 1.4 %
EICHPROBE 2	KONZ. = 1.00 ppm	XQ. = 4.434E-02 Ext.	s = 1.21E-03	VK. = 2.7 %
EICHPROBE 3	KONZ. = 2.00 ppm	XQ. = 9.280E-02 Ext.	s = 4.18E-04	VK. = 0.5 %
EICHPROBE 4	KONZ. = 3.00 ppm	XQ. = 1.496E-01 Ext.	s = 1.30E-03	VK. = 0.9 %
EICHPROBE 5	KONZ. = 4.00 ppm	XQ. = 2.010E-01 Ext.	s = 1.08E-03	VK. = 0.5 %

Erläuterung:

XQ. = Mittelwert der Extinktionen

s = Standardabweichung

VK. = Variationskoeffizient

Ext. = Extinktionseinheiten

ZCH-ANALYSEN Nr. :xxxxxx

ANZAHL DER EICHPROBEN : 5

ANZAHL DER MESSUNGEN/EICHPROBE: 5

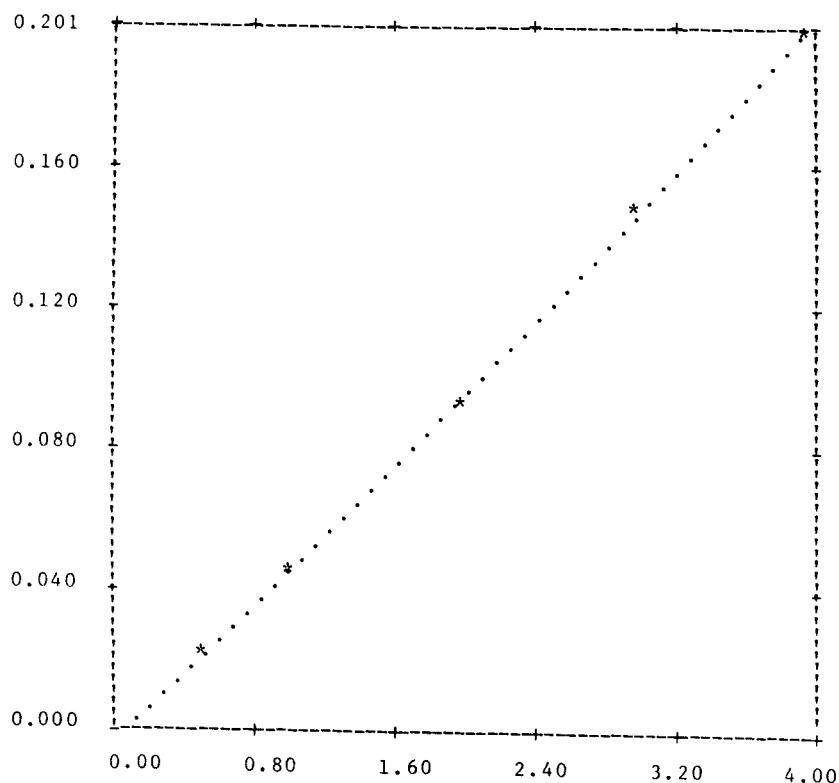
0 DEG.COEFF.= -4.18204599E-03

1 DEG.COEFF.= 4.74451149E-02

2 DEG.COEFF.= 1.01409992E-03

= Koeffizienten zur Erstellung der nichtlinearen Regressionskurve.

BLINDWERT = 8.600E-03 +- 3.705E-04 Ext.



Figur 11:
Die vom Schreiber erstellte Eichkurve
(verkleinerte Wiedergabe)

Nach Beendigung des Ausdruckes setzt sich der Probenwechsler, der während des Plottens angehalten hatte, wieder in Bewegung und es werden die Analysenproben gemessen.

Figur 12: Nach dem Messen der letzten Analysenprobe werden die endgültigen Analysenwerte ausgedruckt und vorher in µg/g, Mol/l etc. umgerechnet oder bei Beibehaltung der Konzentrationseinheit mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert.

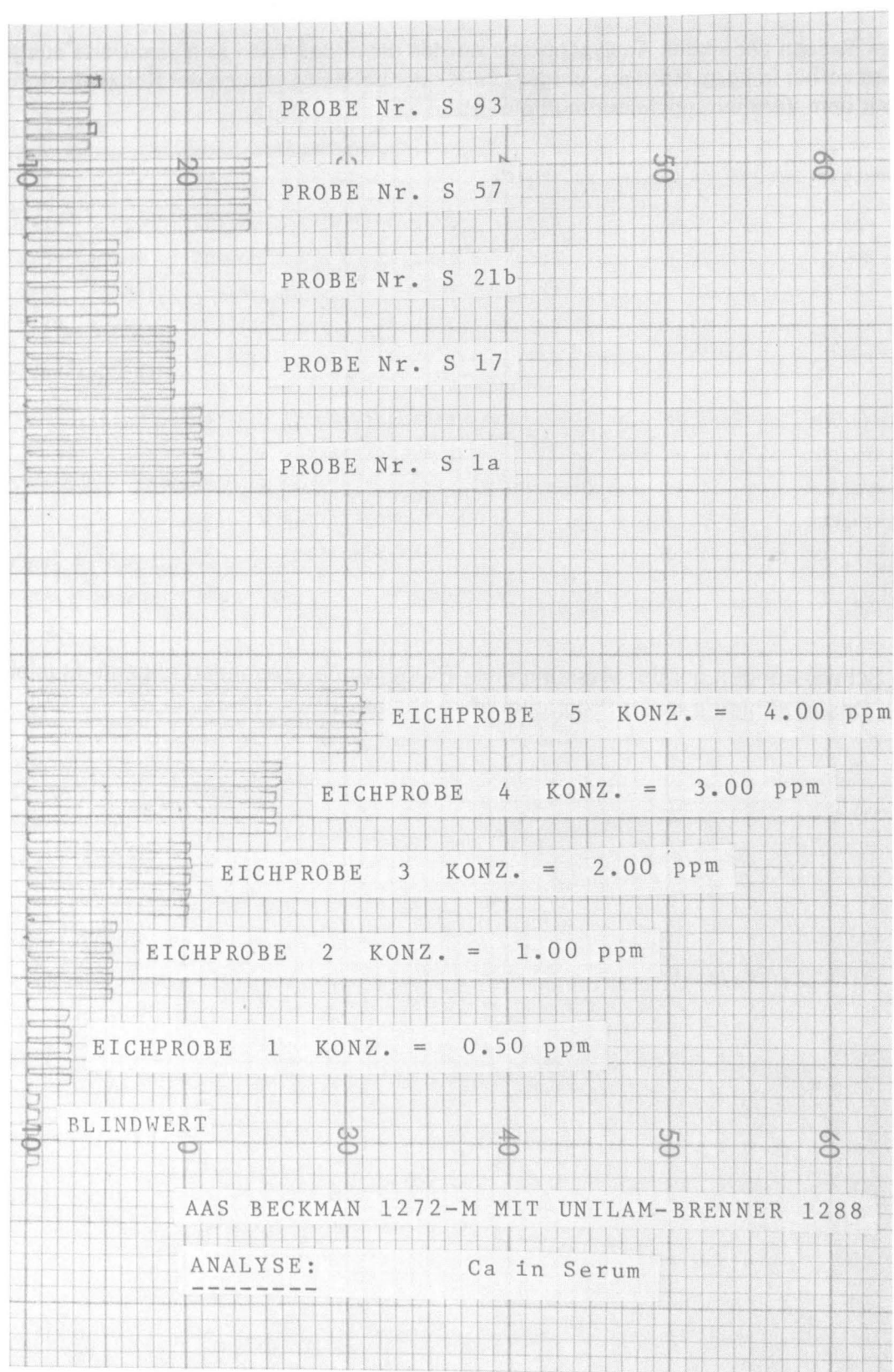
VON DEN ANALYSENPROBEN WIRD DER BLINDWERT ABGEZOGEN.

ANALYSENPROBE	1	KONZ. =	2.12 ppm	Ca	EXT. =	1.010E-01	s =	4.18E-04	VK. =	0.2%
ANALYSENPROBE	2	KONZ. =	1.76 ppm	Ca	EXT. =	8.240E-02	s =	5.00E-04	VK. =	0.3%
ANALYSENPROBE	3	KONZ. =	1.11 ppm	Ca	EXT. =	4.980E-02	s =	4.18E-04	VK. =	0.4%
ANALYSENPROBE	4	KONZ. =	2.69 ppm	Ca	EXT. =	1.310E-01	s =	4.18E-04	VK. =	0.2%
ANALYSENPROBE	5	KONZ. =	0.57 ppm	Ca	EXT. =	2.340E-02	s =	7.58E-03	VK. =	16.2%
SCHWANKUNG										

PROBE Nr.	S 1a	ENTHAELT	212.00 ppm	Ca	(VERDUENNUNGS-FAKTOR =	100)
PROBE Nr.	S 17	ENTHAELT	176.00 ppm	Ca	(VERDUENNUNGS-FAKTOR =	100)
PROBE Nr.	S 21b	ENTHAELT	55.50 ppm	Ca	(VERDUENNUNGS-FAKTOR =	50)
PROBE Nr.	S 57	ENTHAELT	269.00 ppm	Ca	(VERDUENNUNGS-FAKTOR =	100)
PROBE Nr.	S 93	ENTHAELT	14.25 ppm	Ca	(VERDUENNUNGS-FAKTOR =	25)

Besonders große Schwankungen bei der Messung einer Probe werden gesondert angemerkt (siehe Analysenprobe 5). Das Maß hierfür ist im Programm frei wählbar.

Figur 13: Aufzeichnung der Messungen mit einem Kompensationsschreiber in Originalgröße:



4.6.2 Bestimmung von Blei in Zahnstein / Determination of lead in dental calculus (1)

Wie beim Beispiel "Ca in Serum", werden wiederum zuerst die Parameter für die Analyse in den Rechner eingegeben.

Nach Übernahme des letzten Extinktionswertes der Probenreihe wird der Probenwechsler angehalten und werden die Analysendaten sowie die Eichkurve ausgedruckt. Nach Beendigung wird die nächste Probenreihe gemessen usw.

Figur 14: Ausdruck nach Ausführung der Standard-Additions-Methode (verkleinerte Wiedergabe)

Juelich, 17.8.1979

ANALYSE: Pb in Zahnstein

AAS PERKIN-ELMER 400 MIT GRAPHITKUEVETTE HGA 76

EICHPROBE 1	KONZ. = 0.00 ppb	XQ. = 3.110E-02 Ext.	s = 6.00E-04	VK. = 1.9 %
EICHPROBE 2	KONZ. = 10.00 ppb	XQ. = 8.230E-02 Ext.	s = 1.00E-03	VK. = 1.2 %
EICHPROBE 3	KONZ. = 20.00 ppb	XQ. = 1.310E-01 Ext.	s = 2.64E-03	VK. = 2.0 %
EICHPROBE 4	KONZ. = 30.00 ppb	XQ. = 1.723E-01 Ext.	s = 2.51E-03	VK. = 1.5 %

ZCH-ANALYSEN Nr. :xxxxxx

ANZAHL DER EICHPROBEN : 4

ANZAHL DER MESSUNGEN/EICHPROBE: 3

DIE GLEICHUNG DER GERADEN LAUTET

$Y = 3.332E-02(A) + 4.724E-03(B) * 3.000E+01(L)$

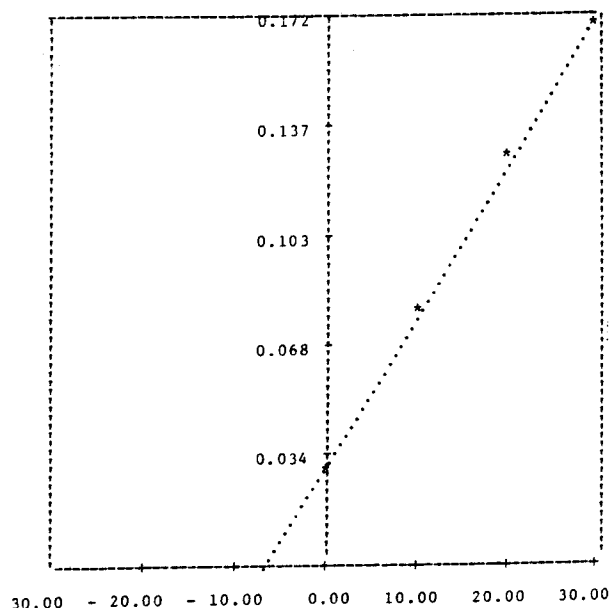
DIE ERMITTELTE KONZENTRATION FÜR PROBE 61 f

X = 14.11 ppb Pb (VERDUENNUNGS-FAKTOR = 2)

BERECHNUNG IN ug/g:

PROBE Nr. 61 f ENTHAELT 23.35 ug Pb/g EW.

EINWAAGE = 3.02 mg/ 5 ml



Nach Beendigung der Analyse werden die gespeicherten, in der jeweiligen gewünschten Konzentrationseinheit ungerechneten Analysendaten der Proben abgerufen und bei Mehrfachbestimmungen der Mittelwert mit Standardabweichung und Variationskoeffizienten bestimmt. Diese Werte erscheinen anschließend in den ebenfalls vom Computer ausgedruckten Analysenbericht.

Figur 15: Beispiel eines Analysenberichtes in Originalgröße:

KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH
Zentralabteilung fuer Chemische Analysen
Labor fuer Atomabsorptions-Spektroskopie

Juelich, 15.9.1978

A N A L Y S E N B E R I C H T

Betrifft : Pb in Zahnstein

ZCH-Analysen Nr. : xxxxxxxxxxxx
Analysen-Eingang : xxxxxxxxxxxx
Auftraggeber : xxxxxxxxxxxx
Institut : xxxxxxxxxxxx
Zeitaufwand : xxxxxxxxxxxx Std.

=====

PROBE	Pb - Gehalt	VARIATIONSKOEFFIZIENT [VK.]
		(nur wenn n groesser = 4)
21 f	6.7 +- 0.1 ug Pb/g	n = 5 VK. = 0.7%
50 e	38.4 +- 0.6 ug Pb/g	n = 7 VK. = 0.6%
95	5.6 +- 0.2 ug Pb/g	n = 3
128	118.7 +- 0.4 ug Pb/g	n = 4 VK. = 0.2%
129	14.2 +- 0.3 ug Pb/g	n = 4 VK. = 1.2%

5. Diskussion / Discussion

Die Automatisierung kommerzieller AAS-Geräte nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Wege ermöglicht es nur einem einzigen Techniker, mindestens zwei AAS-Geräte gleichzeitig zu bedienen und zu überwachen.

Die Probenvorbereitung besteht in einem Auflösen der festen Probe, welcher im Falle organischer und biologisch-medizinischer Materialien häufig eine Veraschung des organischen Grundmaterials vorausgeht. Die erhaltenen Aufschlußlösungen werden in die Wechsler eingesetzt. Die Anzahl der im Flammenbetrieb durchsetzbaren Proben hängt von der Anzahl Wiederholungsmessungen je Probe ab. Bei höherem Probendurchsatz kann man auf Wechsler mit größerer Kapazität ausweichen oder mehrere Probenteller zu je 250 Lösungen vorbereiten.

Bei der Analyse mit der Graphitrohrküvette ist die Anzahl der Proben wesentlich geringer. Der Probenwechsler der Fa. Perkin Elmer faßt nur 30 Proben, wobei auch eine Grenze des Probendurchsatzes mit der Lebensdauer der Graphitrohre gegeben ist. Auch hier können mehrere Probenteller vorbereitet werden.

Die Programmierung erfolgte in BASIC. Die Programme können nach Belieben variiert und somit für jedes Anwendungsproblem optimiert werden. Die Möglichkeiten zum Vergleich von Analysendaten mit solchen, die über längere Zeit gespeichert wurden, sind gegeben. Eine Kontrolle der übermittelten Daten kann vom Rechner durchgeführt werden. So werden Standardabweichungen, die über ein bestimmtes, frei wählbares Maß hinaus gehen, vom Rechner gesondert angezeigt. Ebenfalls erfolgt eine Anzeige bei Überschreiten der vorliegenden Konzentrationsbereiche. In diesem Fall wird vom Rechner der notwendige Verdünnungsschritt angegeben, damit die Probe innerhalb der Eichreihe gemessen werden kann.

Durch die Automatisierung dieser beiden AAS-Geräte kann der Probendurchsatz erheblich gesteigert werden, menschliche Fehler sind vermindert und der Computer kann, bei entsprechender Programmierung, sogar Fehler in der Analyse erkennen. Durch den Einsatz des Rechners mit automatischer Übernahme der Analysendaten von den AAS-Geräten kann die Zeit gegenüber der manuellen Eingabe etwa auf fast um die Hälfte verkürzt werden.

Bei Serienanalysen kann man eine Waage mit digitaler Gewichtsanzeige an den Rechner anschließen. Die Einwaagen werden nachher den ermittelten Konzentrationen zugeordnet (entweder durch das Einhalten der Probenreihenfolge oder durch spezielle Codierungsnummern) und weiterberechnet.

Sollen Hilfskräfte mit diesem System arbeiten, so kann man zu Beginn der Analyse über den Rechner die erforderlichen Parameter zur Einstellung des AAS-Gerätes abrufen. Der Rechner gibt nur dann die Automatik frei, wenn jeder einzelne Punkt zur Justage abgerufen wurde. Eine Überprüfung der Richtigkeit der Geräteeinstellung erfolgt über den Rechner, der bereits vorliegende, gespeicherte Eichdaten bei ein und derselben Analyse mit den ankommenden Werten der Eichproben vergleicht. Bei größeren Abweichungen erfolgt sofort eine Meldung. Der Freiheitsgrad der Abweichung ist frei wählbar.

Das Hauptaugenmerk bei diesem System wurde auf die graphische Darstellung der Eichkurven mittels Schreiber und auf die Möglichkeit zum Betrieb zweier oder mehrerer AAS-Geräte zur gleichen Zeit mit nur einem Rechner gelegt. Hierbei wurde auf ein möglichst günstiges Kosten/ Nutzen-Verhältnis geachtet. Der XY-Schreiber wurde als Kompromiss zwischen einem Schnelldrucker und einem digitalem Zeichengerät gewählt. Das System ist so ausgelegt, daß es sicher und einfach zu bedienen ist.

6. Anmerkung / Acknowledgement

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. B. Sansoni, Leiter der Zentralabteilung für Chemische Analysen, für die Unterstützung dieser Arbeit, Hinweise und Korrektur des Manuskriptes, den Herren Dr. F.J. Padberg und Ebert, der Firma Beckman Instruments sowie den Herren K.E. Weide und Christen der Fa. Wang für die freundliche Zusammenarbeit und Hilfe bei der Anpassung der Geräte und Erstellung der Programme, den Herren Dr. H. Heckner und Dr. V.K. Panday (Gastwissenschaftler aus dem BARC, Bombay) für die Diskussion und Durchsicht der Arbeit sowie Hilfe bei der Bearbeitung des englischen Textes und nicht zuletzt Frau A. Brunner für das Schreiben des Textes.

Mit den ersten Überlegungen und vorbereitenden Arbeiten zur Automatisierung eines AAS-Meßplatzes wurde bereits im Jahre 1974 im damaligen Zentralinstitut für Analytische Chemie (Dir.: Prof.Dr. H.W. Nürnberg) in der Abteilung von Herrn Dr. M. Stoeppler, begonnen. Auch diesen beiden Herren sei freundlich für ihre Unterstützung gedankt.

7. Literatur / Literature

- [1] W. Eichelberger, G. Baumann und H. Güntzel
Anal. Chim. Acta 95 (1977) 161
Entwicklung eines Rechner-Betriebssystems für die Labordatenerfassung
- [2] R. Clamroth
Chemie für Labor und Betrieb 28 (1977)
Einsatz der elektronischen Datenverarbeitung in einem Prüflabor
- [3] V.G. Gundelach
Dechema Monographien, Bd. 67 (1970) Teil 1, 557
Zur Automatisierung analytischer Messungen, Stand und Entwicklungstendenzen
- [4] E. Fahr
Fresenius Z. Anal. Chem. 287 (1977), 97
Prozessrechner in der Bioanalytik
- [5] E. Brodkorb, M. Kranz und H. Scherer
Fres. Z. Anal. Chem. 287 (1977) 257
Datenverarbeitung und Automatisierung in einem Laboratorium für die organische Mikroelement-analyse
- [6] E. Fahr
Chemie für Labor und Betrieb 28 (1977)
Automatisierung in der analytischen Chemie
- [7] I. Novotny, J. Skrabal, J. Horak
Scrpta Fac. Sci. Nat. Ujer Brunensis 1, 7:7 – 16, 1977
On program curve for some theoretical considerations in atomic absorptions spectroscopy
- [8] C.R. Houle
Chem. Instrumentation 6 (2) (1975) 143
Atomicabsorption digital data acquisition by a programmable calculator
- [9] W. Heinemann, W. Prinz
Fresenius Z. Anal. Chem. 289 (1978) 17
Universelles Programm für die Auswertung von Extinktionen bei absorptionsspektroskopischen Meßverfahren mit einem Kleinrechner
- [10] Martha, Bancroft, Moran, Kahn
American Laboratory 81
A programmable calculator in atomic absorption analysis
- [11] R. Smith, J.S. Hinkel
At. Abs. Newsl. 13 (1974) Nr. 5
Computerized data reduction for AAS
- [12] P. Morgenthaler, T. Poulus
American Laboratory 37
A microcomputer system for control of an atomic absorption spectrometer

- [13] Q. Bristow
Solid state computer Interface and Update Unit for Existing Perkin-Elmer Double Beam AAS
- [14] D. Bankstone, R. Goldsmith
Applied Spectroscopy 28 (1974) 5
A Flexible Computer Program for Evaluation of data Obtained via the Walsh Atomic Absorption Method
- [15] K.M. Aldous, D. Mitchell, F. Ryan
Anal. Chemistry 45 (1973) 12
Computer-Controlled Atomic Absorption Spectrometer for Measurement of Transient Atom Populations
- [16] W. Brunner
Die Automatisierung der AAS von der Probeneingabe bis zur numerischen und graphischen Auswertung im flammen- und flammenlosem Betrieb, Vortrag auf einem AAS-Seminar im Institut für Spektrochemie Dortmund, veranstaltet von Beckman Instruments, 1977
- [17] Ch. Förster
Wang System 2200
- [18] Wang Laboratories, Statistics-Engineering General Program Library, GLBR 22 A, 13, 1973
- [19] R. Kaiser, G. Gottschalk
Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten
Bibliographisches Institut Mannheim, Wien, Zürich, Band 774, 18, 1972
- [20] P. Schmider
Atomabsorptions-Geräte für die Spurenanalyse in Forschung und Industrie, Beckman report 1/2, 7, 1975
- [21] L. Sachs
Statistische Methoden
Springer Verlag Berlin, 19, 22, 1976
- [22] O.W. Haseloff, H.J. Hoffmann
Kleines Lehrbuch der Statistik
de Gruyter Verlag Berlin, 62, 1970